



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-72575

(P2000-72575A)

(43) 公開日 平成12年3月7日 (2000. 3. 7)

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	テ-マ-ト (参考)
C 0 4 B 41/87		C 0 4 B 41/87	G
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02	J
// G 0 2 B 1/10		G 0 2 B 1/10	Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平11-74053	(71) 出願人	000000479 株式会社イナックス 愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地
(22) 出願日	平成11年3月18日 (1999. 3. 18)	(72) 発明者	馬場 俊明 愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地 株式 会社イナックス内
(31) 優先権主張番号	特願平10-101235	(72) 発明者	新開 誠司 愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地 株式 会社イナックス内
(32) 優先日	平成10年4月13日 (1998. 4. 13)	(74) 代理人	100086911 弁理士 重野 剛
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

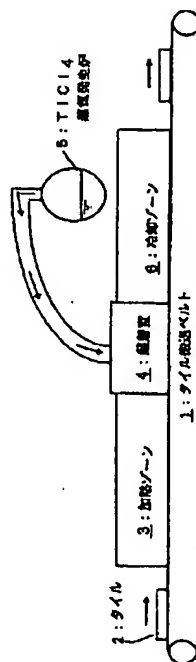
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒タイル及びその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 タイル表面に厚膜の光触媒性被膜を形成することで光触媒効果を高めると共に、光の干渉による虹彩現象を防止した光触媒タイルを提供する。

【解決手段】 表面に光触媒機能を有する被膜を形成してなる光触媒タイル。被膜の厚みは0.8  $\mu$ mよりも大きくする。タイル2を加熱ゾーン3で加熱した後、TiCl<sub>4</sub>蒸気発生炉5で発生させたTiCl<sub>4</sub>蒸気が導入される蒸着室4にて、TiCl<sub>4</sub>蒸気の加水分解で生じたTiO<sub>2</sub>をタイル表面に蒸着させることにより、タイル表面に厚みが0.8  $\mu$ mよりも大きいTiO<sub>2</sub>被膜を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に光触媒機能を有する被膜を形成してなる光触媒タイルにおいて、該被膜の厚みが0.8 $\mu$ mよりも大きいことを特徴とする光触媒タイル。

【請求項2】 請求項1において、被膜は実質的にTiO<sub>2</sub>のみからなることを特徴とする光触媒タイル。

【請求項3】 請求項1又は2において、被膜はタイル表面の全面を覆っていることを特徴とする光触媒タイル。

【請求項4】 タイルを加熱ゾーンで加熱した後、TiCl<sub>4</sub>蒸気発生炉で発生させたTiCl<sub>4</sub>蒸気が導入される蒸着室にて、該TiCl<sub>4</sub>蒸気の加水分解で生じたTiO<sub>2</sub>を該タイル表面に蒸着させることにより、タイル表面に厚みが0.8 $\mu$ mよりも大きい結晶質TiO<sub>2</sub>を含む被膜を形成することを特徴とする光触媒タイルの製造方法。

【請求項5】 請求項4において、タイルを加熱ゾーンで300～800℃に加熱することを特徴とする光触媒タイルの製造方法。

【請求項6】 請求項4において、該加熱ゾーンの温度を500～700℃とすると共に、TiCl<sub>4</sub>蒸気発生炉の温度を45℃以上とすることを特徴とする光触媒タイルの製造方法。

【請求項7】 請求項4ないし6のいずれか1項において、蒸着により形成されたTiO<sub>2</sub>被膜を更に500～900℃で焼成することを特徴とする光触媒タイルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は光触媒タイル及びその製造方法に係り、特に、タイル表面に厚膜の光触媒機能を有する被膜（以下「光触媒性被膜」と称する場合がある。）を形成することで光触媒効果を高めると共に、干渉による虹彩現象を防止した光触媒タイルと、このような光触媒タイルを化学的蒸着法（CVD）により製造する方法に関する。

## 【0002】

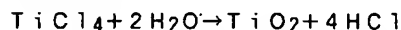
【従来の技術】 従来、鏡やレンズ、板ガラス等の透明基材の表面を高度に親水化することにより、基材の曇りや水滴形成を防止することを目的として、或いは、建材や機械装置或いは各種物品の表面を高度に親水化することにより、表面の汚れを防止し、表面の自己浄化（セルフクリーニング）機能を付与すると共に、汚れを落とし易くして清掃を容易にするために、基材表面に光触媒性チタニア（TiO<sub>2</sub>）等の光触媒性被膜を形成することが行われている（特開平9-241038号公報、国際公開WO96/29375、特開昭61-83106号公報）。光触媒性チタニア等の光触媒機能を有する物質は、光励起による親水化効果で基材表面を高度に親水化し、水滴の形成を防止して、光の散乱による曇りを防止

する。また、親油性成分を多く含む汚れが付着し難くなると共に、表面の自己浄化及び作用が得られ、付着した汚れも落ち易くなる。また、光触媒効果でNO<sub>x</sub>やSO<sub>x</sub>或いは有機物の分解が促進されることによっても上記効果が高められる。

【0003】 従来においてはTiO<sub>2</sub>等の光触媒性被膜は、100～800nm（特開平9-241038号公報）或いは、約0.2 $\mu$ m以下（国際公開WO96/29375）といった薄膜に形成されている。このような光触媒機能を有する膜の形成方法として、特開平9-241038号公報及び国際公開WO96/29375には、TiO<sub>2</sub>粒子を含む懸濁液の塗布、焼成によるソルゲル法が記載されている。

【0004】 特開昭61-83106号公報には被膜形成法としてCVDが記載されているが、その成膜条件や被膜厚みについては特に考慮されていない。なお、従来、タイル表面にCVDによりTiO<sub>2</sub>被膜を形成する場合、一般的には、図1に示す如く、タイル搬送ベルト1上にタイル2を載せ、加熱ゾーン3に搬送して加熱した後、TiCl<sub>4</sub>（四塩化チタン）蒸気発生炉5で発生させたTiCl<sub>4</sub>蒸気が導入される蒸着室4に搬送し、蒸着室4内で下記式の加水分解反応で生じたTiO<sub>2</sub>をタイル表面に蒸着させ、その後、冷却ゾーン6で冷却することにより成膜が行われる。

## 【0005】



このようなCVDによるTiO<sub>2</sub>被膜の形成に当たり、従来では加熱ゾーンの温度は300～500℃、TiCl<sub>4</sub>蒸気発生炉の温度は35℃程度とされ、0.08 $\mu$ m程度の厚さのTiO<sub>2</sub>被膜が形成されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 光触媒性被膜を800nm（=0.8 $\mu$ m）以下の厚さに形成する従来の技術では、光の干渉による虹彩現象を生じ易く、意匠上の問題があった。また、膜厚が薄いと、それだけ、光触媒効果も劣るものとなる。

【0007】 また、従来のソルゲル法による成膜では均一な膜を形成することが困難である。CVD法によれば均一な膜を形成することができるが、従来のCVD条件では被膜の厚膜化を図ることが難しい。

【0008】 本発明は上記従来の問題を解決し、タイル表面に厚膜の光触媒性被膜を形成することで光触媒効果を高めると共に、光の干渉による虹彩現象を防止した光触媒タイル、及びこのような光触媒タイルをCVD法により製造する方法を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明の光触媒タイルは、表面に光触媒機能を有する被膜を形成してなる光触媒タイルにおいて、該被膜の厚みが0.8 $\mu$ mよりも大きいことを特徴とする。

【0010】光触媒性被膜の厚みが $0.8\mu\text{m}$ より大きい厚膜であれば、膜厚が可視光の波長よりも厚いため、干渉による虹彩現象が防止される。また、光触媒性被膜が厚いことから、光触媒効果も向上し、良好な汚染防止等の効果が得られる。

【0011】この被膜は、ピンホール等の未被覆部分がないようにタイル全面に均一に形成されるのが好ましい。

【0012】本発明の一態様では、被膜は実質的に $\text{TiO}_2$ のみにて構成される。

【0013】このような本発明の光触媒タイルは、タイルを加熱ゾーンで加熱した後、 $\text{TiCl}_4$ 蒸気発生炉で発生させた $\text{TiCl}_4$ 蒸気が導入される蒸着室にて、該 $\text{TiCl}_4$ 蒸気の加水分解で生じた $\text{TiO}_2$ を該タイル表面に蒸着させることにより、タイル表面に厚みが $0.8\mu\text{m}$ よりも大きい $\text{TiO}_2$ 被膜を形成することの特徴とする本発明の光触媒タイルの製造方法により容易に製造することができる。

【0014】このような方法において、加熱ゾーンにおいてタイルを $300\sim 800^\circ\text{C}$ に加熱しておくことにより、付着強度の高い被膜を形成することができる。また、加熱ゾーンの温度を $500\sim 700^\circ\text{C}$ とすると共に、 $\text{TiCl}_4$ 蒸気発生炉の温度を $45^\circ\text{C}$ 以上とすることにより、膜厚の大きな光触媒性被膜を1回の成膜操作により形成することができる。

【0015】蒸着により形成された $\text{TiO}_2$ 被膜を $500\sim 900^\circ\text{C}$ で焼成（結晶化アニール）することにより、被膜中の $\text{TiO}_2$ 結晶相を更に増加させ、光触媒性能をより一層高めることができる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0017】本発明において、タイル表面に形成する光触媒性被膜の光触媒機能を有する物質としては、 $\text{TiO}_2$ の他、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 等の金属酸化物が挙げられる。これらの金属酸化物は1種を単独で用いても良く、また2種以上を併用しても良い。

【0018】本発明の一態様では、被膜は $\text{TiO}_2$ のみにて構成される。この $\text{TiO}_2$ のみからなる被膜は光触媒機能がきわめて高い。

【0019】本発明においては、このような光触媒性被膜を $0.8\mu\text{m}$ より厚い被膜に形成する。光触媒性被膜の厚みが $0.8\mu\text{m}$ 以下では干渉による虹彩の問題があり、また、十分な光触媒効果を得ることができない。こ

の光触媒性被膜が過度に厚いと被膜形成コストが高騰するため、光触媒性被膜の厚みは $0.8\mu\text{m}$ より大きく $2\mu\text{m}$ 以下、特に $0.8\sim 1.2\mu\text{m}$ とするのが好ましい。

【0020】このような光触媒性被膜は、ソルゲル法により形成することも可能であるが、前述の如く、ソルゲル法では形成される光触媒性被膜中の $\text{TiO}_2$ 等の光触媒性物質の分布が不均一となり、均一性状の高特性光触媒性被膜を形成することができないことから、好ましくはCVDにより形成する。

【0021】以下に、 $\text{TiO}_2$ 光触媒性被膜をCVDにより形成して光触媒タイルを製造する本発明の光触媒タイルの製造方法について説明する。

【0022】本発明では、下記のような好適なCVD条件を採用すること以外は、図1に示す従来法と同様にしてCVD- $\text{TiO}_2$ 被膜を形成することができる。

【0023】① 加熱ゾーン3の温度

加熱ゾーン3の温度を $300\sim 800^\circ\text{C}$ とすることにより、被膜の付着強度を高めることができる。とりわけ、本発明では、 $0.8\mu\text{m}$ より厚い厚膜の $\text{TiO}_2$ 被膜を形成するために、この加熱ゾーン3の温度を $500\sim 700^\circ\text{C}$ とするのが好ましい。このように、タイル2の予熱温度を高めることにより、厚膜の $\text{TiO}_2$ 被膜を1回の成膜操作にて形成することが可能となる。

【0024】②  $\text{TiCl}_4$ 蒸気発生炉5の温度

従来法では、 $\text{TiCl}_4$ 蒸気発生炉5の温度は $35^\circ\text{C}$ 程度とされているが、本発明では、 $0.8\mu\text{m}$ より厚い厚膜の $\text{TiO}_2$ 被膜を形成するために、この $\text{TiCl}_4$ 蒸気発生炉5の温度は $45^\circ\text{C}$ 以上、特に $50\sim 70^\circ\text{C}$ とするのが好ましい。このように、 $\text{TiCl}_4$ 蒸気発生炉5の温度を高めることにより、大量の $\text{TiCl}_4$ 蒸気を発生させて膜厚の厚い $\text{TiO}_2$ 被膜を形成することができる。なお、蒸着室4では、雰囲気中の湿気により加水分解が進行するが、この蒸着室の温度が低く、加水分解のための水分が不足する場合には、蒸着室内に水を入れた容器を入れておき、水蒸気を発生させるようにすれば良い。また、蒸着室に大気を供給したり、この大気に水蒸気を添加しても良い。

【0025】形成される $\text{TiO}_2$ 蒸着膜の膜厚は、蒸着室4の滞留時間を調節したり、 $\text{TiCl}_4$ 蒸気発生炉5の温度を調節して $\text{TiCl}_4$ 蒸着量を増減することにより容易に調節することができる。

【0026】なお、その他のCVD条件は次のような条件を採用するのが好ましい。

【0027】

加熱ゾーンの滞留時間	: $15\sim 30$ 分
蒸着室の雰囲気	: 大気（必要に応じ加湿）
蒸着室の雰囲気圧力	: 大気圧
蒸着室の温度	: $150\sim 250^\circ\text{C}$
冷却ゾーンの冷却速度	: $30\sim 40^\circ\text{C}/\text{分}$

このようなCVD法によりTiO<sub>2</sub>蒸着膜を形成した後は、形成されたTiO<sub>2</sub>蒸着膜を500～900℃で焼成して結晶化アニール処理するのが好ましい。このような結晶化アニール処理を行うことにより、TiO<sub>2</sub>結晶相を更に増加させてTiO<sub>2</sub>光触媒性被膜の光触媒性能を高めることができる。

【0028】なお、CVD法によるTiO<sub>2</sub>蒸着膜の形成に当り、TiCl<sub>4</sub>と共に、SiCl<sub>4</sub>（四塩化珪素）やSnCl<sub>4</sub>（四塩化錫）等の他の蒸着原料を併用することにより、TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>又はTiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>等の複合光触媒性被膜を形成することができる。

【0029】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0030】実施例1～3図1に示すCVD法により、下記CVD条件でタイル表面にTiO<sub>2</sub>蒸着膜を形成し、形成されたTiO<sub>2</sub>蒸着膜を600℃で1時間焼成して結晶化アニール処理することにより、表1に示す厚さのTiO<sub>2</sub>光触媒性被膜を形成した。なお、蒸着室滞留時間は、実施例1では40秒、実施例2では60秒、実施例3では80秒とした。

【0031】

加熱ゾーン3の温度 : 650℃

加熱ゾーン3の滞留時間 : 20分

蒸着室4の雰囲気 : 大気

蒸着室4の雰囲気圧力 : 大気圧

蒸着室4の温度 : 200℃

TiCl<sub>4</sub>蒸気発生炉5の温度 : 65℃

冷却ゾーン6の冷却速度 : 30℃/秒

得られた光触媒タイルについて、目視により干渉による虹彩現象の有無を調べ、下記基準で評価し、結果を表1に示した。なお、平均1μm厚のTiO<sub>2</sub>被膜は約0.3mg/cm<sup>2</sup>の付着量に相当する。

【0032】＜評価基準＞

○：干渉による虹彩現象なし

△：干渉による虹彩現象若干あり

×：干渉による虹彩現象あり

また、この光触媒タイルについて、メチレンブルーを付着させ、このメチレンブルーの分解量を測定することに

より光触媒効果を調べ、結果を表1に示した。

【0033】このメチレンブルーの付着及び分解反応条件は次の通りである。

【0034】＜メチレンブルー分解試験方法＞タイルに2×2cmの開口部を持つマスクを置き、0.01%濃度のメチレンブルー・エタノール溶液を5マイクロリットル滴下し、乾燥させる。乾燥後、タイルを照明室に入れ、光を照射する。光源はBLBランプを用い、光の照射量は、試験片表面で2.0mW/cm<sup>2</sup>のUV強度とする。タイル表面のメチレンブルー残存量を、分光光度計を用い青色光の反射率として経時的に計測し、初期量の1/2となるまでの時間をメチレンブルー半減期として求めた。

【0035】さらに、この光触媒タイルについて、表面の被膜の付着強度も次の方法により評価した。

【0036】＜被膜付着強度試験法＞JIS-6909に準拠するしゅう動摩擦試験により、研磨材を不織布ナイロンブラシ（住友3M製スコッチブライト51ライン白）、研磨荷重を1kg/70cm<sup>2</sup>とし、被膜の剥離する研磨回数を求めた。

【0037】比較例1, 2

実施例1において、蒸着室滞留時間を比較例1では30秒、比較例2では10秒とし、加熱ゾーン3の温度を400℃とし、TiCl<sub>4</sub>蒸気発生炉5の温度を35℃としたこと以外は同様にして、表1に示す厚さのTiO<sub>2</sub>光触媒性被膜を形成し、同様に評価を行って結果を表1に示した。

【0038】比較例3, 4

加熱ゾーン3の温度を200℃又は850℃としたこと以外は、実施例1と同様にして光触媒タイルを製造し、同様の評価テストを行った。結果を表1に示す。

【0039】比較例5

CVD法ではなくゾルゲル法によりタイル表面に平均して0.3mg/cm<sup>2</sup>の割合でTiO<sub>2</sub>を付着させた光触媒タイルを製造し、同様の評価テストを行った。結果を表1に示す。

【0040】

【表1】

例		加熱ゾーン 温度 (°C)	TiO <sub>2</sub> 光触媒性 被膜 の厚み (μm)	干渉による 虹彩現象の 有無	メチレンブルー 分解試験 による半減期 (min)	被膜の 剥離する 研磨回数
実施例	1	650	0.85	○	10	2万回で 剥離なし
	2	650	1.00	○	5	2万回で 剥離なし
	3	650	1.2	○	3	2万回で 剥離なし
比較例	1	400	0.6	×	180	2万回で 剥離なし
	2	400	0.1	△	メチレンブルー 分解認められない	2万回で 剥離なし
	3	200	0.8	○	メチレンブルー 分解認められない	10回で 剥離
	4	850	0.9	○	180	2万回で 剥離なし
	5	—	1.0	○	メチレンブルー 分解認められない	1000回で 剥離

## 【0041】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の光触媒タイル及びその製造方法によれば、干渉による虹彩現象の問題がなく、しかも光触媒性能に優れ、かつ付着強度の高い被膜を有し、汚れ防止ないし自己浄化作用等に優れた光触媒タイルが提供される。

【0042】このような本発明の光触媒タイルは、各種内外装用建材として有効に利用することができ、その表面を長期に亘り、滑らかつ美麗に保つことができる。

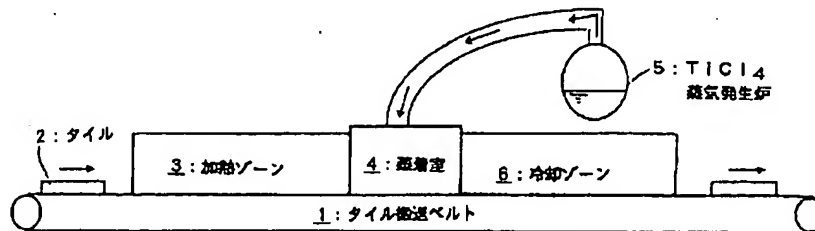
## 【図面の簡単な説明】

【図1】CVDによるTiO<sub>2</sub>蒸着膜の形成方法を説明する系統図である。

## 【符号の説明】

- 1 タイル搬送ベルト
- 2 タイル
- 3 加熱ゾーン
- 4 蒸着室
- 5 TiCl<sub>4</sub>蒸気発生炉
- 6 冷却ゾーン

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 加藤 博道  
愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地 株式  
会社イナックス内

(72)発明者 杵島 健  
愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地 株式  
会社イナックス内

(72)発明者 大賀 徹

愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地 株式

会社イナックス内

(72)発明者 神谷 嘉夫

愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地 株式

会社イナックス内

(72)発明者 安永 政義

愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地 株式

会社イナックス内

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a photocatalyst tile and its manufacture approach, and while heightening the photocatalyst effectiveness by forming in a tile front face especially the coat (a "light catalytic coat" being called below) which has the photocatalyst function of a thick film, it is related with the approach of manufacturing the photocatalyst tile which prevented the iris phenomenon by interference, and such a photocatalyst tile with chemical vapor deposition (CVD).

[0002]

[Description of the Prior Art] For the purpose of preventing the cloudiness of a base material, and waterdrop formation by carrying out hydrophilization of the front face of transparence base materials, such as a mirror, and a lens, sheet glass, to altitude conventionally While preventing surface dirt and giving a surface self-consecration (self-cleaning) function by carrying out hydrophilization of the front face of building materials, or a machinery or various goods to altitude Dirt is made easy to remove, and in order to make cleaning easy, forming light catalytic coats, such as a light catalytic titania (TiO<sub>2</sub>), in a base material front face is performed (JP,9-241038,A, the international public presentation WO 96/29375, JP,61-83106,A). The matter which has photocatalyst functions, such as a light catalytic titania, carries out hydrophilization of the base material front face to altitude by the hydrophilization effectiveness by optical pumping, prevents formation of waterdrop, and prevents the cloudiness by dispersion of light. Moreover, while the dirt containing many oleophilic components stops being able to adhere easily, surface self-consecration and an operation are acquired and adhering dirt also becomes easy to come off. Moreover, the above-mentioned effectiveness is heightened also by promoting disassembly of NO<sub>x</sub>, or the SO<sub>x</sub> or the organic substance by the photocatalyst effectiveness.

[0003] The light catalytic coat of TiO<sub>2</sub> grade is formed in thin films, such as 100-800nm (JP,9-241038,A) or about 0.2 micrometers or less (international public presentation WO 96/29375), in the former. As the membranous formation approach of having such a photocatalyst function, the sol gel process by spreading of the suspension containing TiO<sub>2</sub> particle and baking is indicated by JP,9-241038,A and the international public presentation WO 96/29375.

[0004] Although CVD is indicated by JP,61-83106,A as a coat forming method, it is not taken into consideration especially about the membrane formation conditions or coat thickness. When forming TiO<sub>2</sub> coat in a tile front face by CVD conventionally, in addition, generally As shown in drawing 1, after carrying a tile 2 on the tile conveyance belt 1 and conveying and heating in the heating zone 3, Convey in the vacuum evaporatio room 4 where TiCl<sub>4</sub> steam generated in TiCl<sub>4</sub> (titanium tetrachloride) steam generating furnace 5 is introduced, a tile front face is made to vapor-deposit TiO<sub>2</sub> produced at the hydrolysis reaction of the following formula in the vacuum evaporatio room 4, and membrane formation is performed by cooling after that in the cooling zone 6.

[0005]

TiCl<sub>4</sub>+2H<sub>2</sub>O → TiO<sub>2</sub>+2HCl, in formation of TiO<sub>2</sub> coat by such CVD, temperature of 300-500 degrees C and TiCl<sub>4</sub> steam generating furnace is made into about 35 degrees C, and, as for the temperature of a heating zone, TiO<sub>2</sub> coat with a thickness of about 0.08 micrometers is formed by the former.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the Prior art which forms a light catalytic coat in the thickness below 800nm (= 0.8 micrometers), it was easy to produce the iris development by interference of light, and there was a problem on a design. Moreover, when thickness is thin, the photocatalyst effectiveness is also inferior so much.

[0007] Moreover, it is difficult to form the uniform film in membrane formation by the conventional sol gel process. According to the CVD method, the uniform film can be formed, but it is difficult to attain thick-film-ization of a coat on the conventional CVD conditions.

[0008] This invention solves the above-mentioned conventional problem, and while heightening the photocatalyst effectiveness by forming the light catalytic coat of a thick film in a tile front face, it aims at offering the approach of manufacturing the photocatalyst tile which prevented the iris phenomenon by interference of light, and such a



photocatalyst tile with a CVD method.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The photocatalyst tile of this invention is characterized by the thickness of this coat being larger than 0.8 micrometers in the photocatalyst tile which comes to form in a front face the coat which has a photocatalyst function.

[0010] If it is a thick film with the larger thickness of a light catalytic coat than 0.8 micrometers, since thickness is thicker than the wavelength of the light, the iris phenomenon by interference will be prevented. Moreover, since the light catalytic coat is thick, the photocatalyst effectiveness also improves and effectiveness, such as a good pollution control, is acquired.

[0011] As for this coat, it is desirable to be formed in homogeneity all over a tile so that there may be no non-covered parts, such as a pinhole.

[0012] In one mode of this invention, a coat consists of only  $\text{TiO}_2$  substantially.

[0013] After such a photocatalyst tile of this invention heats a tile in a heating zone, it can be easily manufactured by the manufacture approach of the photocatalyst tile of this invention characterized by forming  $\text{TiO}_2$  coat with larger thickness than 0.8 micrometers in a tile front face by making this tile front face vapor-deposit  $\text{TiO}_2$  produced in hydrolysis of this  $\text{TiCl}_4$  steam at the vacuum evaporation room where  $\text{TiCl}_4$  steam generated in  $\text{TiCl}_4$  steam generating furnace is introduced.

[0014] In such an approach, a coat with high bond strength can be formed by heating the tile at 300-800 degrees C in the heating zone. Moreover, while making temperature of a heating zone into 500-700 degrees C, the big light catalytic coat of thickness can be formed by one membrane formation actuation by making temperature of  $\text{TiCl}_4$  steam generating furnace into 45 degrees C or more.

[0015] By calcinating  $\text{TiO}_2$  coat formed of vacuum evaporation at 500-900 degrees C (crystallization annealing),  $\text{TiO}_2$  crystal phase in a coat is made to increase further, and light catalytic ability can be raised further.

[0016]

[Embodiment of the Invention] The gestalt of the operation of this invention to the following is explained to a detail.

[0017] In this invention, the metallic oxide of  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  besides  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , and  $\text{V}_2\text{O}_5$  grade is mentioned as matter which has the photocatalyst function of the light catalytic coat formed in a tile front face. These metallic oxides may use one sort independently, and may use two or more sorts together.

[0018] A coat consists of one modes of this invention only  $\text{TiO}_2$ . The coat which consists only of this  $\text{TiO}_2$  has a very high photocatalyst function.

[0019] Such a light catalytic coat is formed in a coat thicker than 0.8 micrometers in this invention. In 0.8 micrometers or less, there is a problem of the iris according [ the thickness of a light catalytic coat ] to interference, and sufficient photocatalyst effectiveness cannot be acquired. Since coat formation cost will soar if this light catalytic coat is too thick, as for the thickness of a light catalytic coat, it is more greatly [ than 0.8 micrometers ] desirable to be especially referred to as 0.8-1.2 micrometers 2 micrometers or less.

[0020] Like the above-mentioned, with a sol gel process, distribution of the light catalytic matter of the  $\text{TiO}_2$  grade in the light catalytic coat formed becomes uneven, and such a light catalytic coat is preferably formed by CVD from the ability of a homogeneous high property light catalytic coat not to be formed, although forming with a sol gel process is also possible.

[0021] The manufacture approach of the photocatalyst tile of this invention of forming a  $\text{TiO}_2$  light catalytic coat in below by CVD, and manufacturing a photocatalyst tile is explained.

[0022] In this invention, CVD- $\text{TiO}_2$  coat can be formed like the conventional method shown in drawing 1 except adopting the following suitable CVD conditions.

[0023] \*\* The bond strength of a coat can be raised by making temperature of the temperature heating zone 3 of the heating zone 3 into 300-800 degrees C. In order to especially form  $\text{TiO}_2$  coat of a thick film thicker than 0.8 micrometers by this invention, it is desirable to make temperature of this heating zone 3 into 500-700 degrees C. Thus, it becomes possible by raising the preheat temperature of a tile 2 to form  $\text{TiO}_2$  coat of a thick film by one membrane formation actuation.

[0024] \*\* Although temperature of  $\text{TiCl}_4$  steam generating furnace 5 is made into about 35 degrees C in the temperature conventional method of  $\text{TiCl}_4$  steam generating furnace 5, in order to form  $\text{TiO}_2$  coat of a thick film thicker than 0.8 micrometers in this invention, as for especially the temperature of this  $\text{TiCl}_4$  steam generating furnace 5, it is desirable to consider as 50-70 degrees C 45 degrees C or more. Thus, by raising the temperature of  $\text{TiCl}_4$  steam generating furnace 5, a lot of  $\text{TiCl}_4$  steams are generated and  $\text{TiO}_2$  thick coat of thickness can be formed. In addition, what is necessary is the humidity of this vacuum evaporation room being low, and putting the container into which water's was put into the vacuum evaporation interior of a room, and making it just generate a steam at the vacuum evaporation room 4, when the moisture for hydrolysis runs short, although hydrolysis advances with the moisture in an

ambient atmosphere. Moreover, atmospheric air may be supplied to a vacuum evaporation room, or a steam may be added to this atmospheric air.

[0025] The thickness of the TiO<sub>2</sub> vacuum-evaporation film formed can be easily adjusted by adjusting the residence time of the vacuum evaporation room 4, or adjusting the temperature of TiCl<sub>4</sub> steam generating furnace 5, and fluctuating the amount of TiCl<sub>4</sub> vacuum evaporation.

[0026] In addition, as for other CVD conditions, it is desirable to adopt the following conditions.

[0027]

The residence time of a heating zone : 15 - 30 minutes The ambient atmosphere of a vacuum evaporation room : Atmospheric air (it humidifies if needed) The ambient pressure force of a vacuum evaporation room : Atmospheric pressure The temperature of a vacuum evaporation room : 150-250 degrees C Cooling rate of a cooling zone : After forming the TiO<sub>2</sub> vacuum-evaporation film with such a CVD method by 30-40-degree-C/, it is desirable to calcinate and carry out crystallization annealing treatment of the formed TiO<sub>2</sub> vacuum-evaporation film at 500-900 degrees C. By performing such crystallization annealing treatment, TiO<sub>2</sub> crystal phase is made to increase further and the light catalytic ability of a TiO<sub>2</sub> light catalytic coat can be raised.

[0028] In addition, the compound light catalyst nature coat of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> or TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> grade can be formed in formation of the TiO<sub>2</sub> vacuum-evaporation film by the CVD method by using together other vacuum evaporation raw materials, such as SiCl<sub>4</sub> (silicon tetrachloride) and SnCl<sub>4</sub> (tin tetrachloride), with TiCl<sub>4</sub>.

[0029]

[Example] An example and the example of a comparison are given to below, and this invention is more concretely explained to it.

[0030] The TiO<sub>2</sub> light catalytic coat of the thickness shown in Table 1 was formed by forming the TiO<sub>2</sub> vacuum-evaporation film in a tile front face, calcinating the formed TiO<sub>2</sub> vacuum-evaporation film at 600 degrees C for 1 hour, and carrying out crystallization annealing treatment on following CVD conditions, with the CVD method shown in an example 1 - 3 drawing 1 . In addition, the vacuum evaporation room residence time was made in the example 2, and made it 80 seconds by the example 3 for 60 seconds for 40 seconds in the example 1.

[0031]

The temperature of a heating zone : The residence time of 650-degree-C heating zone 3 : The ambient atmosphere of the 20-minute vacuum evaporation room 4 : Ambient pressure force of the atmospheric-air vacuum evaporation room 4 : Temperature of the atmospheric pressure vacuum evaporation room 4 : Temperature of 200-degree-C TiCl<sub>4</sub> steam generating furnace 5: Cooling rate of 65-degree-C cooling zone 6 : About the photocatalyst tile obtained a second 30 degrees C /, viewing investigated the existence of the iris phenomenon by interference, the following criteria estimated, and the result was shown in Table 1. In addition, TiO<sub>2</sub> coat of an average of 1-micrometer thickness is equivalent to the coating weight of about 0.3 mg/cm<sup>2</sup>.

[0032] < valuation-basis >O: -- iris-phenomenon-less \*\*: by interference -- some [ by interference / iris phenomenon ] - - \*\*\*\* x: -- about those with an iris phenomenon by interference, and this photocatalyst tile, the methylene blue was made to adhere, by measuring the amount of decomposition of this methylene blue, the photocatalyst effectiveness was investigated and the result was shown in Table 1.

[0033] Adhesion and the decomposition reaction conditions of this methylene blue are as follows.

[0034] The mask which has 2x2cm opening in a <methylene-blue decomposition test-method> tile is placed, and five microliter of methylene-blue ethanol solutions of concentration is dropped 0.01%, and it is made to dry. A tile is put into an illumination room after desiccation, and light is irradiated. The light source makes the exposure of light UV reinforcement of 2.0 mW/cm<sup>2</sup> on a test piece front face using a BLB lamp. The amount of methylene-blue survival on the front face of a tile was measured with time as a reflection factor of blue glow using the spectrophotometer, and time amount until it is set to one half of primary quantity was found as a methylene-blue half-life.

[0035] Furthermore, the bond strength of a surface coat was also evaluated by the following approach about this photocatalyst tile.

[0036] By the slide abrasion test based on <coat bond strength examining method> JIS-6909, abrasives were searched for for the nonwoven fabric nylon brush (Scotch whisky bright white of 51 lines made from Sumitomo 3M), and the polish load was searched for for 1kg / count of polish to which 2 costs 70cm and a coat exfoliates.

[0037] In the example 1 of a comparison, and two examples 1, except having made the vacuum evaporation room residence time into 10 seconds by the example 2 of a comparison for 30 seconds in the example 1 of a comparison, having made temperature of the heating zone 3 into 400 degrees C, and having made temperature of TiCl<sub>4</sub> steam generating furnace 5 into 35 degrees C, the TiO<sub>2</sub> light catalytic coat of the thickness shown in Table 1 was formed similarly, it evaluated similarly, and the result was shown in Table 1.

[0038] Except having made temperature of the example 3 of a comparison, and 4 heating zone into 200 degrees C or 850 degrees C, the photocatalyst tile was manufactured like the example 1 and the same evaluation test was performed.

A result is shown in Table 1.

[0039] The photocatalyst tile to which averaged on the tile front face not with example of comparison 5 CVD method but with the sol-gel method, and TiO<sub>2</sub> was made to adhere at a rate of 0.3 mg/cm<sup>2</sup> was manufactured, and the same evaluation test was performed. A result is shown in Table 1.

[0040]

[Table 1]

例		加熱ゾーン 温度 (℃)	TiO <sub>2</sub> 光触媒性 被膜 の厚み (μm)	干渉による 虹彩現象の 有無	メチレンブルー 分解試験 による半減期 (min)	被膜の 剥離する 研磨回数
実施例	1	650	0.85	○	10	2万回で 剥離なし
	2	650	1.00	○	5	2万回で 剥離なし
	3	650	1.2	○	3	2万回で 剥離なし
比較例	1	400	0.6	×	180、	2万回で 剥離なし
	2	400	0.1	△	メチレンブルー 分解認められない	2万回で 剥離なし
	3	200	0.8	○	メチレンブルー 分解認められない	10回で 剥離
	4	850	0.9	○	180	2万回で 剥離なし
	5	—	1.0	○	メチレンブルー 分解認められない	1000回で 剥離

[0041]

[Effect of the Invention] According to the photocatalyst tile and its manufacture approach of this invention, there is no problem of the iris phenomenon by interference, and moreover, it excels in light catalytic ability, and has a coat with high bond strength, and the photocatalyst tile excellent in dirt prevention thru/or a self-consecration operation, etc. is offered as explained in full detail above.

[0042] Such a photocatalyst tile of this invention can be effectively used as various inside-and-outside wearing building materials, can continue at a long period of time, and can keep the front face purely and beautiful.

[Translation done.]